Lane Medical Library

Aus dem **pharmazeutischen Institut** der **Universität Kiel**
Professor **Dr. K. W. Rosenmund**

UNIVERSITY LIBRARY
OCT 27 1930
STANFORD

Über die Druckhydrierung mit Nickelkatalysatoren

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der hohen philosophischen Falkultät der
Christian-Albrecht-Universität zu Kiel

Vorgelegt von

Herbert Nordt

aus Kiel

Druck von Peter Flohrs, Kiel, Sophienblatt Nr. 88
1929

Referent:
Professor Dr. K. W. Rosenmund

Tag der mündlichen Prüfung:
12. Januar 1929

Korreferent:
Professor Dr. O. Diels

Zum Druck genehmigt:
Kiel, den 12. Januar 1929
Professor Dr. Tischler,
Dekan.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153321_0034

Ein wesentlicher präparativer Fortschritt in der Chemie katalytisch beeinflußbarer Vorgänge war die Verwendung von Mischkatalysatoren und die induviduelle Zugabe von Aktivatoren zu den Katalysator-Grundsubstanzen [1]). Die durch sie bedingte Steigerung der katalytischen Stoffwirkung – durch die Erfahrungen der Technik bei ihren bedeutenden Verfahren der Ammoniak- und Methanol-Synthese, der Ammoniak-Oxydation u. a. erst hervorgekehrt und der wissenschaftlichen Untersuchung unterbreitet, – wird zuweilen erklärt durch die gemeinsame, sich gegenseitig unterstützende Arbeit der Katalysator-Komponenten. So bewirkt bei der Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff weder ein reiner Hydrierungs-Kontakt, wie Platin oder Nickel, noch ein alleiniger Stickstoff-Aktivator, wie Molybdän oder Wolfram, die Ammoniaksynthese, sondern nur eine Kombination aus beiden Kategorien.

Vorherrschender sind aber die Fälle, bei denen die bloßen Additionseffekte der Katalysatorbestandteile in dem Gemisch durch erheblichere Beschleunigung weitaus übertroffen werden. Ferner können die Mischkatalysatoren auch andersartige Lenkung der Reaktion erzielen, als die einzelnen Komponenten es für sich tun würden, sodaß der empirischen Forschung hier stets neuer Anreiz gegeben wird.

Andererseits haben einige Probleme dem reinen Einstoff-Katalysator, abgesehen von der Trägerwirkung, den Vorzug gegeben und die nachteilige Wirkung bei der Benutzung von fördernden Zusätzen oder von Kontakt-Gemengen erwiesen [2]). Dadurch wird der Übergang von den Katalysatorgiften zu den kraftvollen Beschleunigern in Form der minderaktiveren Glieder kontinuierlich geschlossen.

Zu entsprechend negativen Ergebnissen führte die Übertragung dieser Erfahrungen auf die katalytische Druckhydrierung von aromatischen Kohlen-

---

[1]) Mittasch, B. 59. 13 (1926).
[2]) Bredig, Z. phys. Ch. **126** (1927) 41.

wasserstoffen [1]). Durch die Arbeiten von Ipatiew, Schröter und v. Braun ist diese Hydrierungsmethode zu präparativer Bedeutung aber auch zu technischer Anwendung gelangt. Sie stellt eine Drei=Phasen=Reaktion dar, bei der der Katalysator mit dem flüssigen oder gelösten Ausgangs=material und dem komprimierten Wasserstoff in Wechselwirkung tritt.

Die Bemühungen um den geeignetsten Nickelkatalysator für die Dar=stellung von hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen zeitigten das Er=gebnis [1]), daß die Kohle den besten Träger für das Nickel darstellt und die zahlreiche Schar der angewandten Zusatz= und Misch=Katalysatoren dem reinen Nickel=Kohle=Kontakt erheblich unterlegen ist.

Es ist nun das Motiv dieser Arbeit gewesen, die Frage der Misch=Katalysatoren an der Druckhydrierung von karbonyl=haltigen aromati=schen Verbindungen zu prüfen und die so gewonnenen aktivsten Kata=lysatoren dann auch präparativ auszunutzen.

Der Katalysator.

Die Güte und Aktivität eines Katalysators läßt sich bei einer Wasser=stoffanlagerung an Kohlenwasserstoffe nur in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur beobachten. Bei Ketonen aber, bei denen man neben der Karbonylreduktion auch Kernhydrierung, bei Oxyketonen außerdem noch Eliminierung der Hydroxylgruppe erwirken kann, erkennt man die katalysierende Kraft der Kontakte besser an dem Vermögen, diese zwei oder drei Momente zu überwinden; denn es hat sich gezeigt, daß selbst die aktiveren unter den Beschleunigern bei manchen Ketonfamilien nicht imstande sind, mehr als eines dieser angeführten Ziele zu bewerk=stelligen.

Das Beschleunigende nämlich kann man bei einem Katalysator durch geeignete Verteilung auf dem Träger, auch durch Wechsel des letzteren leicht bis zu einem praktischen Optimum steigern. Wenn gefunden wird,[2]) daß unter den Nickel = Kohle = Katalysatoren derjenige mit 33 % Nickel, auf Gesamt = Katalysator berechnet, der aktivste ist, so geschieht dies unter dem Gesichtspunkt der Einhaltung unveränderter Gesamt = Kata=lysatormengen. Es wird dabei der tatsächlichen arbeitenden Nickel=menge keine Rechnung getragen. Die geringer prozentigen Gemenge können den größeren Nickelgehalt der anderen durch Oberflächen=vergrößerung nicht wettmachen.

---

[1]) K. Heintze, Inaug.=Dissertation, Kiel, 1928.
[2]) Heintze, loc. cit.

Verteilt man aber eine konstante Nickelmenge fortlaufend immer dünner auf einem Träger und läßt diese konstante Metallmasse dann jeweils mit ihrer gesamten Trägersubstanz unter gleichen Bedingungen das Substrat katalysieren, so zeigt sich die bedeutende Überlegenheit des dünnsten Nickelträger-Gemenges. Dies Ergebnis stützt die Theorien der aktiven Punkte und der reaktiveren Grenzflächenschichten.

Dieses erhärtet nachstehende Versuchsreihe:

Es wurden folgende Katalysatoren zur Hydrierung von Toluol verwendet:

I. 1,5 g Nickel auf – g Kohle als 100%iges Nickel = 1,5 g Katalysator.

II. 1,5 g Nickel auf 1,5 g Kohle als 50%iges Gemisch = 3 g Katalysator.

III. 1,5 g Nickel auf 2,25 g Kohle als 40%iges Gemisch = 3,75 g Katalysator.

IV. 1,5 g Nickel auf 3,5 g Kohle als 30%iges Gemisch = 5 g Katalysator.

V. 1,5 g Nickel auf 7,5 g Kohle als 20%tges Gemisch = 9 g Katalysator.

VI. 1,5 g Nickel auf 15 g Kohle als 10%iges Gemisch = 16,5 g Katalysator.

Das Nickel wurde als Nitrat (1,5 g Nickel = 7,5 g Nickel-Nitrat krist.) auf Carbo medicinalis Merk, dessen Wassergehalt in Rechnung gebracht wurde, niedergeschlagen und reduziert gemäß den Angaben von Heintze (Loc. cit.), wie diese auch für die Hydrierung im Autoclaven als Vorbild dienten.

Jedoch erwies es sich als nicht notwendig, daß nach Reduktion des Katalysators im Aluminiumblock die lästige Beseitiguug seiner pyrophoren Eigenschaften vorgenommen wird, dadurch daß man den Dampf des Lösungsmittels über den fertigen Katalysator leitet. Durch schnelles und geschicktes Einbringen selbst der aktivsten und fein verteiltesten Katalysatoren in das zur Hydrierung bestimmte Lösungsmittel läßt sich sein Entzünden an der Luft vermeiden. Auch das Überstreichen von Stickstoff oder Kohlendioxyd über den reduzierten Katalysator brachte keine Vorteile. Ja, die Verwendung von Kohlendioxyd erwies sich sogar als schädlich und die hydrierende Kraft vermindernd, wie eine diesbezügliche Hydrierungsreihe darlegte.

Der Reinnickel-Katalysator wurde durch entsprechende Reduktion aus dem reinen Nitrat jedoch bei der notwendigen Temperatur von 520° statt sonst 300° bei den übrigen erhalten.

Mit den angeführten Katalysator-Mengen 1–6 wurden 46 g = $^1/_2$ Mol gereinigtes Toluol im Rührautoclaven bei 210° und durchschnittlich 30 Atmosphären Wasserstoffdruck hydriert. Als Lösungsmittel diente Dekalin in der doppelten Menge des Toluols. Die Aufnahme der theoretisch notwendigen Menge von 44 Atm. entsprechend 3 Mol Wasserstoff (von dem Autoclaven- Lumen und der Temperatur abhängig) erfolgte in folgenden Zeiten:

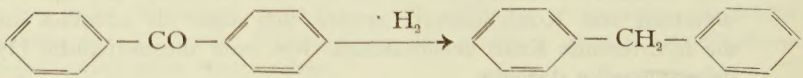
Katalysator	I	19 Stunden
„	II	13 „
„	III	5 „
„	IV	3 „
„	V	$1^1/_4$ „
„	VI	35 Minuten.

Zur Entscheidung, ob diese erhöhte Wirkung der dünneren Katalysatoren nun durch die feinere Verteilung des Nickels oder durch die erhöhte absorptive Entgiftung der größeren Trägermengen verursacht wird, wurde der schwächere Katalysator 4 nach der Reduktion im Block mit 4 g Kohle, also bis zur Zusammensetzung des stärkeren 5 verdünnt. Überraschenderweise benötigte dieser Katalysator 12 Stunden zur Hydrierung des Toluols, was sich auch nicht änderte, als die zum Vermengen benutzte Kohle vorher für sich den Bedingungen der Katalysator-Reduktion zwecks Reinigung dadurch unterworfen wurde, daß sie 3 Stunden im Wasserstoffstrom bei 300° erhitzt wurde. Dieser Befund zeigt, daß die entgiftende Wirkung des Trägers eine untergeordnete Rolle spielt und daß es in erster Linie auf die Oberflächen-Entwicklung des Katalysators ankommt.

Die Hydrierung einfacher auromatischer Ketone.

Der beschriebene, beliebig zu steigernde Effekt der Dispersion des Metalls in dem Träger findet sich natürlich bei der Anwendung solcher Katalysatoren auf die Reduktion von Ketonen wieder.

Reduktion von Benzophenon zu Diphenylmethan.



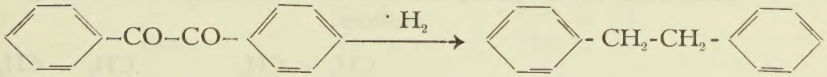
45 g = $^1/_4$ Mol sehr sorgfältig, durch mehrmaliges Vakuumdestillieren und Umkristallisieren gereinigtes Benzophenon wurde mit der zweifachen Menge Dekalin als Lösungsmittel und 3,75 g

Katalysator 3 in $2^1/_2$ Stunden, dagegen mit 16,5 g Katalysator 6 in 25 Minuten, bei 165° unter Aufnahme von jeweils 17 Atm. entsprechend 2 Mol Wasserstoff hydriert. Die Aufarbeitung des Autoclaven-Inhaltes geschah durch Absaugen und Durchwaschen des Katalysators mit Alkohol und dann Rektifikation der flüssigen, alkoholisch verdünnten Anteile, wobei je 37 g Diphenylmethan bei 138 bis 40°/15 mm übersiedete.

Also die Messung von Zeit und Temperatur als Unterlage für die Beurteilung der Katalysatoren bringt bei der Keton-Reduktion keinen eigentlichen Fortschritt. Auch die Verwendung von Mischkatalysatoren dürfte die auf Oberflächenvermehrung beruhenden Katalysatorleistungen nur wenig übertreffen. Dagegen würde den Misch-Katalysatoren die Aufgabe zufallen, die weitergehende Hydrierung, also auch die des Kernes, der Ketone und zwar, wie später noch gezeigt wird, nur der einfacheren aromatischen zu erzwingen.

Steigert man nämlich in den beiden soeben erzählten Versuchen die Temperatur selbst auf 230°, oder verringert sie auf 120° und verwendet man gar die aktivsten Nickel-Kohle-Katalysatoren und reichlich Lösungsmittel, so wird trotz alledem von dem entstandenen Diphenylmethan kein Wasserstoff weiter aufgenommen[1]). Das gleiche findet sich bei Acetophenon, $C_6H_5 . CO . CH_3$ wieder, daß sich unter diesen optimalen Bedingungen nicht weiter als zum Aethylbenzol, $C_6H_5 . C_2H_5$, ebenso wie Benzil, $C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5$ nur zum Dibenzyl, $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$, und auch p-Aceto-anisol, $CH_3O . C_6H_5 . CO . CH_3$, zum Aethyl-anisol, $CH_3O . C_6H_5 . C_2H_5$. , hydrieren läßt.

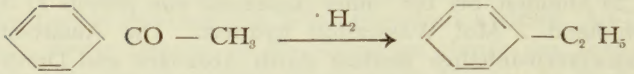
Reduktion von Benzil zu Dibenzyl.



52 g Benzil = $^1/_4$ Mol, mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, vom Smp. 95° wurden mit 15 g 10%igem Nickel-Kohle-Katalysator in 200 g Dekalin bei 35 Atm. hydriert. Bei 120° wurden 2 Mol Wasserstoff verbraucht, steigert man auf 170°, so werden weitere 2 Mol aufgenommen. Mehr als die diesen 4 Molen äquivalenten 34 Atm. werden aber auch bei erhöhter Temperatur nicht verschluckt. Der vom Katalysator abgenutschte flüssige Anteil gibt bei der Destillation ausser dem Lösungsmittel fast quantitativ Dibenzyl vom Sdp. 165 bis $67°/_{14}$ mm und dem Smp. 51°.

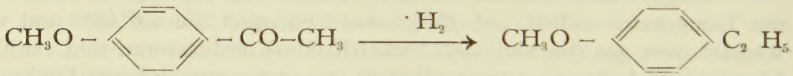
[1]) Ipatiew, B. **40** 1286 (1907).

Reduktion von Acetophenon zu Aethyl-Benzol.



48 g frisch destilliertes Acetophenon = $^2/_5$ Mol, denselben Manipulationen des vorigen Versuches unterworfen, nahmen ebenfalls nur die zum Ersatz des Carbonyl-Sauerstoffs benötigten 2 Mol Wasserstoff bei 130–160° auf. Die bei der Destillation übergehende Fraktion von 130–175°, ein Gemisch von Dekalin und Aethyl-Benzol abgebend, wurde zu seiner Trennung mehrmalig fraktioniert destilliert, bis schließlich 24 g reines Aethyl-Benzol, erkenntlich am Geruch und am Sdp. 135/37°/$_{762}$ mm übergingen.

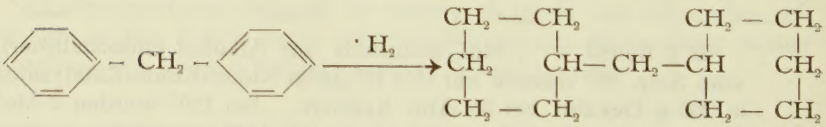
Reduktion von p-Aceto-anisol zu p-Aethyl-Anisol.



37 g p-Aceto-anisol vom Smp.: 68° gaben ebenso behandelt 30 g p-Aethyl-anisol, Sdp.: 197 – 98°/$_{757}$ mm, 96–98°/$_{15}$ mm.

Wohl aber gestatten diese aufgearbeiteten Hydrierungsprodukte bei neuer Behandlung im Autoclaven mit frischem Katalysator dem Wasserstoff die Anlagerung an den Kern.

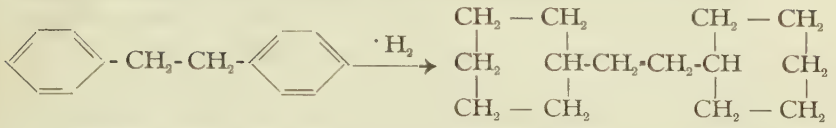
Reduktion von Diphenylmethan zu Dodeka-hydro-diphenyl-methan.



40 g Diphenylmethan nahmen mit 5 g Katalysator von einem Nickelgehalt von 30 % und 80 g Dekalin als Lösungsmittel bei 180° innerhalb einer Stunde 50 Atm. = 6 Mol Wasserstoff auf und gaben quantitativ Dedekahydro-diphenylmethan[1]), eine farblose Flüssigkeit, siedend bei 122,5 °/$_{14}$ mm.

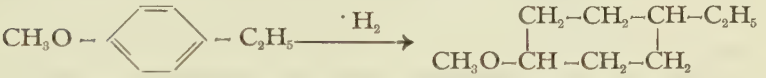
[1]) Eijkmann, C. 1903 II 989.

Reduktion von Dibenzyl zu Dicyclohexyläthan.



30 g Dibenzyl = $^1/_6$ Mol absorbierten unter den gleichen Bedingungen bei 210° 32 Atm. Es waren quantitativ Dicyclohexyläthan[1]), siedend bei 146 bis $48^0/_{16}$ mm entstanden.

Darstellung von 4-Aethyl-cyclohexanol-methylaether.



30 g p-Aethyl-anisol lagern bei 220° 3 Mol Wasserstoff an und gaben ein farbloses Öl, bei 178 bis $80^0/_{755}$ mm siedend. Im Verhalten gegen Permanganat und gegen Bromwasser gab es seinen hydroaromatischen Charakter kund. Die Analyse stimmte auf 4-Aethyl-cyclohexanol-methylaether.

0,1348 g	0,1147 g	Substanz		
Gewogen:	0,3752 g	CO_2	0,3182 g	CO_2
	0,1554 g	H_2O	0,1332 g	H_2O
Gef.:	75,9 %	75,7 %	C	
	12,9 %	13,0 %	H	
Ber.:	76,0 % C,	12,8 %	H	

Bei der Fahndung nach den Ursachen dieser Hemmung der Kernhydrierung, die Sabatier[2]) und selbst Ipatiew mit seiner gewalttätigen Methode nicht gelungen ist[3]), wurde zunächst dem bei der Reaktion entstehenden Wasser die Schuld beigemessen. Jedoch die Möglichkeit, Diphenylmethan bei Gegenwart von Wasser quantitativ zum hydroaromatischen Körper verarbeiten zu können, schloß diesen Verdacht aus.

---

[1]) Ipatiew B. **40** (1907) 1292.
[2]) Sabatier und Mailhe C. r. **145** 426 (1907).
Sabatier und Murat A. ch. (9) **4** 264 (1915).
[3]) Ipatiew, loc. cit.

20 g Diphenylmethan, mit Dekalin als Lösungsmittel, und 5 g Wasser verbrauchten mit einem 30"„igem Nickel=Kohle=Katalysator in 2 Stunden bei 185° die für 6 Mol berechnete Menge Wasserstoff und gaben 19 g Dodekahydro = diphenylmethan Sdp. 122–24°/15 mm.

Um dem Einwand zu begegnen, die Ausgangsprodukte könnten den nötigen Reinheitsgrad vermissen lassen, wurde Benzophenon, bevor es wie üblich durch Destillation und Kristallisation gründlich gesäubert wurde, zwei Stunden mit Carbo medicinalis Merck bei 200° im Vakuum in schwachem Sieden erhalten, was aber an den beschriebenen unbefriedigenden Resultaten auch nichts änderte.

Wurde ein Katalisator, mit dem man Benzophenon zum Diphenylmethan hydriert hatte, sorgfältigst mit Alkohol und dann Aether ausgewaschen und durch erneute reduzierende Behandlung im Aluminiumblock bei 300° regeneriert, so vermochte er dem ebenfalls durch Fraktionierung gesäuberten Diphenylmethan bei abermaligem Einbringen in den Autoclaven keinen weiteren Wasserstoff zu übertragen.

Es ist also die unzulängliche Kraft der Katalysatoren dem Umstand beizuschreiben, daß sie der verschmutzenden und vergiftenden Wirkung der bei der Hydrierung entstehenden Nebenprodukte, die bis zu 10 % betragen können, erliegen.

Ihre Entstehung auszuschalten und ihre unangenehmen Schädigungen zu beseitigen, wurden nun Misch=Katalysatoren herangezogen.

Die Verwendung von eigentlichen Aktivatoren versprach von vornherein wenig. So vermochten denn auch Katalysatoren, die 2 % Ceroxyd oder Thoriumoxyd oder Uranoxyd oder Kupfer (auf Nickel berechnet) enthielten, die Ergebnisse der reinen Nickel = Kohle = Kontakte nicht zu übertreffen. Auch der Ersatz des Nickels zu 50 % durch Kobalt, Kupfer oder Eisen, die in Form der Nitrate gemeinsam mit dem Nickelnitrat auf der Kohle niedergeschlagen wurden, war nutzlos.

Mehr Aussicht bot das Verarbeiten von Katalysatoren, bei denen der Kohleträger teilweise oder ganz durch solche Oxyde ersetzt war, denen man allgemein die Förderung der Wasserabspaltung nachrühmt und die daher in unserem Falle glattere Dyphenylmethan = Darstellung bewerkstelligen könnten. Gerade das Auftreten von Nebenprodukten wird ja bei den Keton = Reduktionen durch die pinakolin = umlagernden Eigenschaften der Zwischenprodukte sehr begünstigt.

Man ließ also ein Gemisch von Kohle und Aluminiumoxyd oder Thoriumoxyd (25 %, 50 % und 75 %) das Nickelnitrat absorbieren und stellte daraus analog den reinen Nickelnitrat = Kohle = Gemengen die Katalysatoren her. Auch diese waren weder beim Benzophenon noch Benzil imstande, den Kernangriff zu vollziehen; ja, sogar solche Katalysatoren,

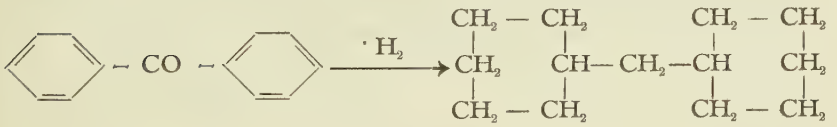
denen als Träger nur reines Aluminiumoxyd oder Thoroxyd zugrunde lag, konnten nicht einmal den Carbonyl-Sauerstoff durch den Wasserstoff ersetzen.

Die zahlreichen, ergebnislosen Bemühungen wurden erst belohnt, als Silicagel als Träger verwendet wurde, das sich der Kohle weitaus überlegen erwies. Zwar war es nötig, das Gel zunächst zu reinigen und bei der Reduktion des Silika-Nickelnitrat-Gemisches die Temperatur im Block auf 450 bis 470° zu steigern und dabei fast 7 Stunden zu belassen, um das Nickeloxyd weitestgehend zu desoxydieren. Dafür erhielt man aber mit ihm aus $^1/_4$ Mol Benzophenon oder Benzil innerhalb 25 Minuten quantitativ die hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe, wobei der Carbonyl-Sauerstoff bereits bei 80° ersetzt wurde.

Darstellung des Silica-Katalysators.

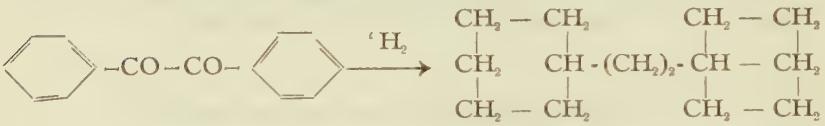
Gekörntes Silicagel wurde bis zur Eisen- und Chlorfreiheit mehrmals längere Zeit mit Wasser wirbelnd gewaschen und dekantiert, dann vorsichtig abgenutscht und im Exsikkator soweit wie möglich getrocknet. Unter Berücksichtigung seines noch hohen Wassergehaltes (46%) wurde es mit Nickelnitrat-Lösungen in Mengen, die einen 20%igen Nickel-Katalysator ergeben, auf dem Wasserbade, dann auf dem Sandbade bei 130° unter häufigem Rühren bis zur körnigen, hellgrünen Masse eingetrocknet. Das staubfein-gemahlene Pulver wurde unter ständigem Überleiten von Wasserstoff im Aluminiumblock bei vorsichtiger Temperatursteigerung auf 450° erhitzt und diese Temperatur so lange beibehalten, bis die Masse rein schwarzes Aussehen zeigte, was ca. 6 bis 7 Stunden in Anspruch nahm. Nach dem Erkalten im Block unter Wasserstoffatmosphäre wurde das feine Pulver in Dekalin oder dem zur Hydrierung benötigten Lösungsmittel suspendiert, wobei darauf Obacht gegeben wurde, daß es möglichst wenig mit Luft in Berührung kam.

Hydrierung von Benzophenon zu Dodekahydro-diphenylmethan.



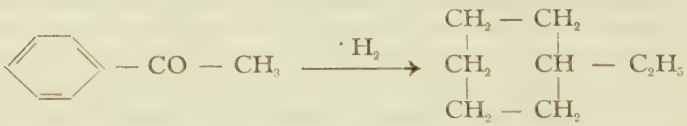
5 g von dem Silica-Katalysator wurden zur Hydrierung von 46 g Benzophenon = $^1/_4$ Mol in 80 g Dekalin bei 35 Atm. Wasserstoffdruck im Autoclaven benutzt. Bei 80–90° wurden die beiden ersten Mol Wasserstoff, die zum Sauerstoffersatz nötig sind, verschluckt. Die weiteren 6 Mol Wasserstoff wurden bei 180–190° in Anspruch genommen. Die Aufarbeitung lieferte quantitativ Dodekahydro-diphenylmethan, übersiedend bei 130–131°/$_{22}$ mm.

Darstellung von Dodekahydro-diphenyläthan aus Benzil.



Gleichermaßen erhielt man aus 42 g Benzil = $^1/_5$ Mol mit Hexahydro-toluol als Lösungsmittel erst bei 90°, dann bei 180° unter Aufnahme von 42 Atm. — 10 Mol Wasserstoff Dekahydro-diphenyläthan, siedend bei 270–273°.

Darstellung von Aethyl-cyclohexan aus Acethophenon.



Aus 48 g Acetophenon erhält man entsprechend in einer Stunde bei **180°** Aethyl-cyclohexan, das nach mehrmaliger Fraktionierung bei 122 bis 124°/$_{760}$ mm überging.

Die Überlegenheit und Vorzüglichkeit dieser Bedingungen ersieht man daraus, daß es z. B. von Braun[1]) mit derselben Methodik auch unter Verwendung von Nickel-Katalysatoren nur möglich war, aus Acetophenon Phenyl-methyl-carbinol $C_6H_5 . CHOH . CH_3$ zu erhalten und auch dieses nur neben viel Ausgangsmaterial.

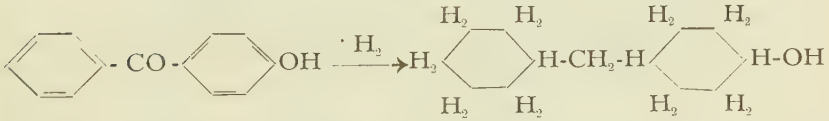
[1]) B. **56**, 2174.

Bei gleichzeitiger Verwendung von Kohle und Silicagel als Träger gab das Niederschlagen des Nickelnitrats kein einheitliches schwarzes Pulver, sondern, in der Art des Vorganges negativer Absorption, hob sich das Nickelnitrat in Form grüner Kristalle von den schwarzen Gemengen ab und ließ sich auch durch erneutes Lösen nicht absorbieren. Beide Grundsubstanzen hatten sich also gegenseitig ihre Absorptionsfähigkeit genommen, wodurch erklärt wird, daß die hieraus dargestellten Katalysatoren die Fähigkeiten des reinen Silicagel = Katalysators nicht teilen und Kernhydrierung nicht vermitteln.

Hydrierung von Oxyketonen, Phenoläther-Ketonen und Homologen des Benzophenons.

Die Schwierigkeiten der Kernhydrierung bei den einfachen aromatischen Ketonen wiederholen sich bei den substituierten Carbonyl-Verbindungen nicht. Schon der Eintritt einer Oxygruppe an einen Kern des Benzophenons gestattet dem Nickel-Kohle-Katalysator eine Kernwasserstoffanlagerung, bei Verwendung von Nickel = Silica = Katalysator wird außerdem noch leicht die Oxygruppe eliminiert und man erhält glatt Dodekahydro-diphenylmethan. $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C_6H_{11}$.

Hydrierung von p-Oxybenzophenon zu p-Oxy-dodekahydro-diphenylmethan.



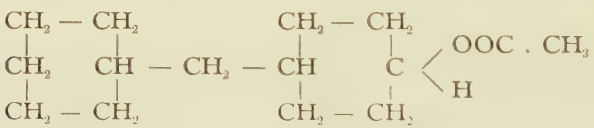
48 g p-Oxy-Benzophenon, dargestellt nach dem Verfahren von Rosenmund und Schnurr[1]), sorgsam aus Ligroin und Aceton umkristallisiert, Smp.: 133° wurden mit Dekalin als Lösungsmittel und 5 g 30%igem Nickel = Kohle = Katalysator der Hydrierung im Autoclaven unterworfen. Bei 120° begann das Manometer Wasserstoffverbrauch anzuzeigen. Das Reagieren der 6 Mol äquivalenten Wasserstoffmenge mit dem Kern geschah bei 210° innerhalb drei Stunden. Dann wurde nichts mehr aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator und Auswaschen mit Äther gab der flüssige Autoclaveninhalt bei der Destillation im Vakuum eine

[1]) A. **460** (1928) 56.

kleine Fraktion von 1,5 g einer bei 124 bis 126° $_{15}$ mm siedenden Flüssigkeit, die sich infolge ihrer Indifferenz gegen Natrium als hydroxylfrei und als Dodekahydro-diphenylmethan erwies. Die Hauptfraktion von 43 g ging bei 170 bis 175° $_{15}$ mm über. Sie vermochte, mit metallischem Natrium unter Wasserstoffentwicklung bei gelindem Erhitzen zu reagieren und so die Anwesenheit einer Oxygruppe zu zeigen. Ferner gab sie mit den üblichen Reagenzien wie Bromwasser und alkalischer Permanganatlösung ihren hydroaromatischen Charakter kund. Die Analyse stimmte auf p-Oxy-dodekahydro-diphenylmethan.

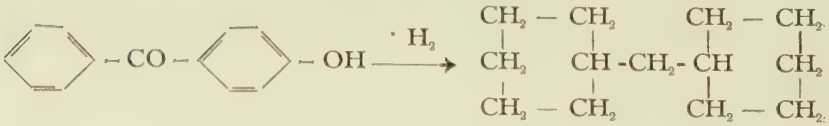
0,0823 g	0,1045 g		Substanz	
Gewogen:	0,2390 g		0,3048 g	CO_2
	0,0920 g		0,1180 g	H_2O
Gefunden:	79,2 %		79,6 %	C
	12,5 %		12,6 %	H
Ber.:	79,5 %	C	12,3 %	H

Der aus der Natriumverbindung mit Acetylchlorid oder aus dem Oxy-dodekahydro-diphenylmethan selbst mit Eisessig herzustellende Acetylester siedete bei 168 bis 170° $_{14}$ mm.



0,0991 g	0,0782 g		Substanz	
Gewogen:	0,2736 g		0,2161 g	CO_2
	0,0994 g		0,0775 g	H_2O
Gef.:	75,3 %		75,4 %	C
	11,2 %		11,1 %	H
Ber.:	75,6 %	C	11,0 %	H

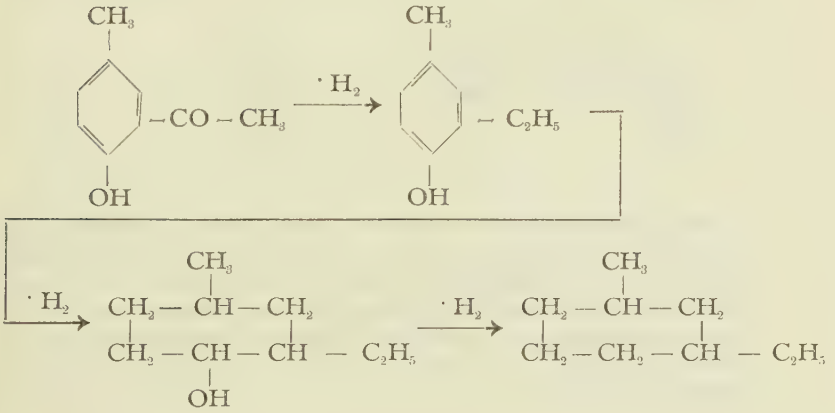
Reduktion von Oxy-Benzophenon zu Dodeka-hydro-diphenylmethan.



Verwendete man zur Hydrierung des p=Oxy=benzophenon den Silica=Katalysator unter sonst gleichen Bedingungen wie oben, so wurde bei 215° außer den bereits bei 120° und 200° verarbeiteten 8 Mol Wasserstoff noch ein weiteres Mol, zwar etwas langsamer, aufgenommen, sodaß die Gesamtdauer ca. $2^1/_2$ Stunden währte. Man erhielt dann Dodekahydro=diphenylmethan zu 46 g, das den Sdp.: 121 bis $23^0/_{15}$ mm zeigte.

Bei noch weiter substituierten Acetophenonen und Benzophenonen gelingt es selbst mit dem schwächeren Nickel=Kohle=Katalysator neben der Kernhydrierung auch die Oxygruppe durch Wasserstoff zu ersetzen. Da diese einzelnen Etappen einerseits bei verschiedenen Temperaturen erzwungen werden – die Eliminierung des Keto=Sauerstoffs geschieht bei 100–120°, die Kernhydrierung zwischen 180° und 210° – andererseits in der Größe ihrer Geschwindigkeit variieren, – die Oxy=Gruppe wird gegenüber den beiden anderen Stufen nur langsam ersetzt, – so hat man es vollkommen in der Hand, entweder durch rechtzeitiges Unterbrechen der Hydrierung die gewünschten Zwischenstufen zu isolieren oder den Endkohlenwasserstoff zu gewinnen.

Hydrierung von o=Aceto=p=kresol= zu o=Aethyl=p=kresol, zu p=Methyl=o=aethyl=cyclohexanol, zu 1=Methyl=3=aethyl=cyclohexan.



38 g aus Ligroin umkristallisiertes o-Aceto-p-kresol, vom Smp.: 54°, erhalten nach der Methode von Rosenmund und Schnurr (loc. cit) wie überhaupt alle hier angeführten Oxyketone, nahmen in Hexahydrotoluol gelöst, bei der Reduktion im Autoclaven mit 4 g 30% Nickel-Kohle-Katalysator bei 115 bis 130° 12 Atm. = 2 Mol Wasserstoff auf. Unterbrach man und arbeitete das Gemisch auf, so erhielt man 35 g einer bei 122 bis 23°/15 mm siedenden, alkalilöslichen Fraktion, also o-Aethyl-p-kresol.

Hydrierte man weiter, so wurden innerhalb einer Stunde bei 195 bis 200° noch weitere 19 Atm. = 3 Mol Wasserstoff verbraucht. Hörte man nun auf, so destillierte das Hydrierungsprodukt bei 111 bis 113°/16 mm über. Es ist in Kalilauge unlöslich, reagierte unter Wasserstoffentwicklung mit Natrium, ferner mit Brom, läßt sich mit Permanganat oxydieren und gibt in der Hitze mit Acetylchlorid einen Ester. Nach diesen Eigenschaften und Analyse war es p-Methyl o-Aethyl-Cyclohexanol.

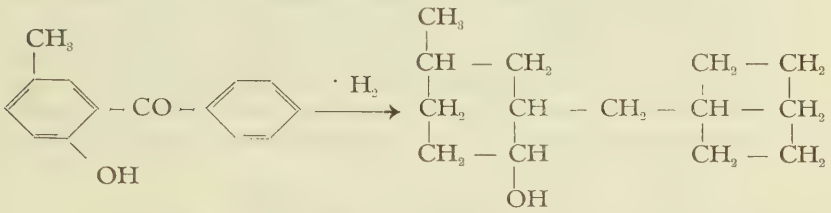
0,0903 g	0,1046 g		Substanz	
Gew,:	0,2513 g		0,2898 g	CO_2
	0,1043 g		0,1228 g	H_2O
Gef.:	75,9 %		75,6 %	C
	12,9 %		13,1 %	H
Ber.:	76,0 %	C	12,8 %	H

Für den bei 107 – 109°/16 mm übergehenden Essigester wurde folgende Analyse gefunden:

Eingewogen:	0,0725 g			
Gew.:	0,1943 g	CO_2	0,0728 g	H_2O
Gef.:	71,4 %	C	12,2 %	H
Ber.:	71,6 %	C	11,0 %	H

Beließ man aber die Hydrierung noch weitere 3 Stunden bei 210°, so wurden abermals 7 Atm. aufgenommen. Die Aufarbeitung lieferte eine farblose, angenehm terpenartig riechende Flüssigkeit, bei 65–75°/15 mm und 150–152°/755 mm übergehend, die in Alkalien unlöslich war, weder mit Natrium reagierte, noch Brom addierte. Danach ist es kein Zweifel, daß 1-Methyl-3-aethyl-cyclohexan entstanden ist.

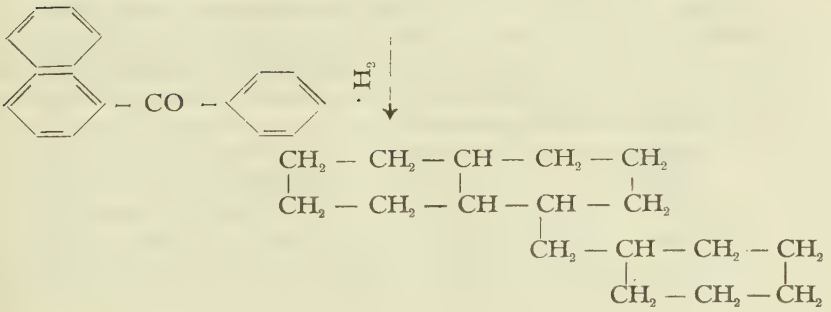
Darstellung von 2-Oxy-5-Methyl-dodekahydro-diphenylmethan aus o-Benzoyl-p-kresol.



27 g o-Benzoyl-p-kresol, aus Ligroin umkristallisiert vom Smp.: 84° nahm, denselben Bedingungen des Vorversuches unterworfen, nach der Reduktion der Carbonyl-Gruppe bei 200–210° weitere 20 Atm., entsprechend 6 Mol Wasserstoff auf und gab dann bei der Destillation im Vakuum 24 g eines farblosen, einheitlichen Produktes, siedend bei 170–174°/$_{14}$ mm, das durch seine Eigenschaften gegenüber Natrium und Brom Cyclohexanol-Charakter verrät. Die Analyse stimmte auf 2-Oxy-5-Methyl-dodekahydro-diphenyl-methan.

0,1146 g	0,1092 g		Substanz	
Gew.:	0,3118 g		0,2968 g	CO_2
	0,1210 g		0,1165 g	H_2O
Gef.:	74,2 %		74,2 %	C
	11,8 %		11,9 %	H
Ber.:	74,3 %	C	11,6 %	H

Hydrierung von 1-Benzoyl-naphthalin zu 1-Dekalyl-cyclohexyl-methan.

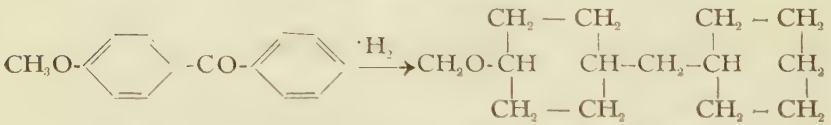


35 g 1-Benzoyl-naphthalin, Smp.: 76°, aus Alkohol umkristallisiert, dargestellt nach Friedel-Kraffts aus Naphtalin und Benzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid, lagerte bei 200–205° im Autoclaven mit 4 g Nickel-Silica-Katalysator und Dekalin als Lösungsmittel während 5 Stunden 41 Atm., äquivalent 10 Mol Wasserstoff an und gab bei der Destillation 30,5 g eines dicklichen, farblosen Öls vom Sdp.: 181 bis 183° $_{14}$ mm. Analyse und Eigenschaften ließen es als 1-Dekalyl-cyclohexyl-methan erkennen.

0,0786 g	0,0690 g		Substanz	
Gew.:	0,2516 g		0,2213 g	CO_2
	0,0928 g		0,0822 g	H_2O
Gef.:	87,3 %		87,5 %	C
	13,2 %		13,3 %	H
Ber.:	87,1 %	C	12,9 %	H

Das für die Phenolketone gesagte gilt gleichermaßen für ihre Äther. Nur ist eine Abspaltung der Alkoxy-Gruppe natürlich nicht zu erwarten, und auch sind sie gegen Hydrierung im allgemeinen resistenter, was auch durch die Tatsache unterstützt wird, daß Anisol dem Wasserstoff weit mehr Widerstand leistet als sein Phenol.

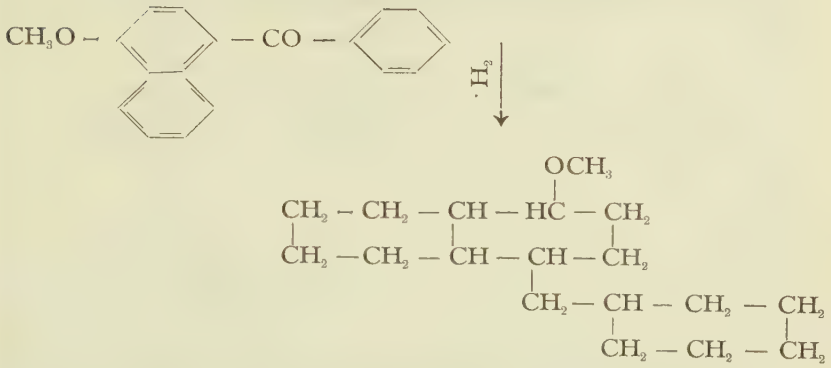
Hydrierung von p-Benzoyl-anisol zu p-Methoxy-Dodekahydro-diphenylmethan.



27 g p-Benzoyl-anisol, Smp.: 61°, in Dekalin gelöst, nahmen bei der Behandlung im Autoclaven mit Kohle-Nickel-Katalysator, nachdem bei 120° die ersten beiden Mol-äquivalenten verbraucht wurden, bei 220 bis 25° die zur Kernhydrierung nötige Wasserstoffmenge von 23 Atm. = 6 Mol in 3¼ Stunden auf und gab bei der nachfolgenden Destillation ein farbloses Öl vom Sdp.: 159 bis 162°/$_{14}$ mm, das Permanganatlösung entfärbte. Es war p-Methoxy-dodeka-hydro-diphenylmethan.

0,0921 g	0,1126 g		Substanz	
Gew.:	0,2516 g		0,3060 g	CO_2
	0,0983 g		0,1187 g	H_2O
Gef.:	74,5 %		74,1 %	C
	11,9 %		11,8 %	H
Ber.:	74,3 %	C	11,6 %	H

Hydrierung von p-Benzoyl-1-naphthol-methyläther zu 1-Hexahydrotoluyl-dekahydronaphthyl-4-methyläther.

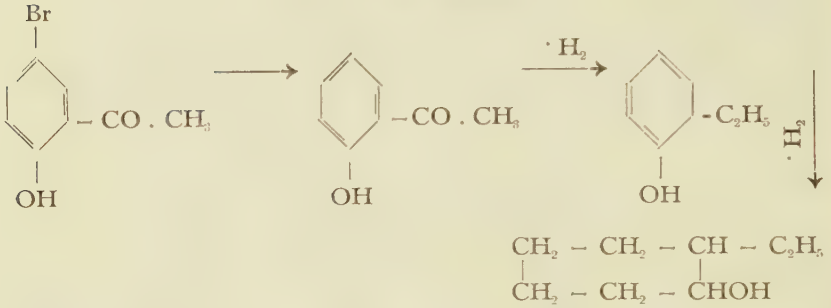


p-Benzoyl - 1 - naphthol - methyläther verbrauchte mit Kohle-Silica-Katalysator außer dem für die Carbonyl-Gruppe benötigten Wasserstoff bei 220–230° in 2½ Stunden noch 8 Mol Wasserstoff und gab ein dickes, farbloses Öl, das bei 210 bis 212°/15 mm quantitativ überdestillierte und gegen Permanganat und Bromwasser vollhydrierten Charaktnr zeigte. Es war 1 - Hexahydrotoluyl-dekahydro-naphthyl-4-methyläther.

0,0842 g	0,0671 g		Substanz	
Gew.:	0,2459 g		0,2005 g	CO_2
	0,0930 g		0,0765 g	H_2O
Gef.:	81,4 %		81,5 %	C
	12,6 %		12,8 %	H
Ber.:	81,7 %	C	12,3 %	H

Sind die Ketone und Phenolketone durch Halogen kernsubstituiert, so wird im Autoclaven das Halogen gegen Wasserstoff vertauscht, jedoch verhindert der freiwerdende Halogen-Wasserstoff jegliche Reduktion, und man erhält z. B. aus p-Brom-o-aceto-phenol Br. C_6H_3 . (OH.)CO . CH_3 glatt o-Acetophenol HO . C_6H_4 . CO . CH_3. Sorgt man aber dafür, daß der Halogen-Wasserstoff durch die nötige Menge Alkali in Form von wasserfreiem Karbonat gebunden wird, so beeinträchtigt die Anwesenheit des Halogensalzes den Katalysator nur wenig, sodaß der Nickel-Kohle-Katalysator noch die Carbonyl-Gruppe zu hydrieren, der Silica-Katalysator auch noch den Kern zu versorgen vermag. Dann aber ist seine Kraft erlahmt. Es bietet sich hier also ein Weg, mono- und auch di-ortho-substituierte Cyclohexanole gewinnen zu können.

Hydrierung von p-Brom-o-aceto-phenol zu o-Aceto-phenol, ferner zu o-Aethyl-phenol und auch zu o-Aethyl-cyclohexanol.



45 g p-Brom-o-aceto-phenol vom Smp.: 57° wurde in Hexahydrotoluol gelöst und änderte im Autoclaven mit Kohle-Nickel-Katalysator den Druck des Wasserstoffs bei 190° nur um 2 Atm. Beim Öffnen des Apparates beobachtete man teilweises Verschmieren der Substanz. Der flüssige filtrierbare Anteil des Autoclaveninhaltes wurde im Vakuum destilliert und ließ unter reichlicher Entwicklung weißer Dämpfe konstant bei 106–109°$_{16}$ mm 21 g einer etwas gelblichen nicht kristallisierbaren Flüssigkeit übergehen, die in Alkalien löslich war und mit Eisenchloridlösung tiefe Violettfärbung erzeugte. Diese Eigenschaften ließen an dem Vorhandensein von o-Aceto-phenol keinen Zweifel.

Wiederholte man die Reduktion des Brom-aceto-phenols bei denselben Bedingungen unter Zugabe von 12 g wasserfreien Natriumkarbonat, so wurden 9 Atm. bei 180° aufgenommen. Die Trennung der vom Katalysator befreiten Flüssigkeit gab neben dem Lösungsmittel bei 90—93°$_{16}$ mm ein farbloses in Alkalien lösliches Öl, das auch mit Eisenchlorid eine Violettfärbung hervorrief, aber mit Hydroxylamin-chlorhydrat nicht zur Reaktion zu bringen war. Es stimmte also mit den für o-Äthyl-phenol beschriebenen Eigenschaften überein.

Ersetzte man in letzterem Versuch den Nickel-Kohle- durch den Silica-Katalysator, so ging die Wasserstoffaufnahme bei 200 bis 205° weiter bis zu 22 Atm. innerhalb 3 Stunden entsprechend $3^1/_2$ Mol Wasserstoff. Dabei war aber zu bedenken, daß das freiwerdende Kohlendioxyd ja den Druck unverbrauchten Wasserstoffs vortäuschte. Bei dem Aufarbeiten erhielt man bei 189 bis

$192^{0}{}_{761}$ mm eine farblose Flüssigkeit. Sie reagierte mit Natrium unter Entwicklung von Wasserstoff, löste sich nicht in Alkalien und entfärbte Permanganat. Danach war es 1-Äthyl-cyclohexanol.

0,0713 g	0,0673 g		Substanz	
Gew.:	0,1966 g		0,1852 g	CO_2
	0,0820 g		0,0783 g	H_2O
Gef.:	75,2 %		75,1 %	C
	12,9 %		13,0 %	H_2O
Ber.:	74,9 %	C	12,6 %	H

Die hier dargelegten Beispiele erweisen aufdringlich die auflockernde Wirkung der Substituenten gegenüber Wasserstoff auf den Kern der Ketone. Die einfachsten Vertreter setzen der Hydrierung weitaus größeren Widerstand entgegen als die zusammengesetzteren, eine Regel, die in der Hydrierung des Benzols und seiner Homologen ihr typisches Beispiel findet, sich bei den Anisolen, Naphthalinen, Anthrazen mit Abkömmlingen und den heterocyclischen Körpern, besonders beim Carbazol, wiederfindet.

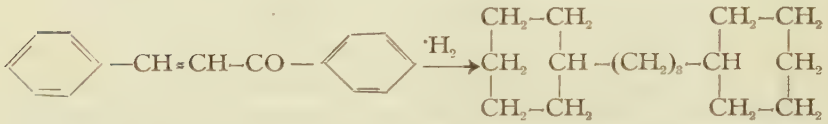
Dieses „Aktivieren" des Benzolkernes für die Wasserstoffaufnahme, dieses Gefügigmachen durch Substituenten wird ebenfalls erreicht, wenn bei den Ketonen der aromatische Charakter zurückgedrängt wird zu Gunsten des olefinischen dadurch, daß man beispielsweise zwischen die Kerne des Benzophenons längere Ketten einführt und dem Kern das Dominierende im Molekühl nimmt. Es schwinden dann mehr und mehr die spröden Eigenschaften des Benzolkernes, sodaß eine Reduktion zu vollkommen gesättigten Systemen selbst bei Anwendung unreiner Präparate keine Schwierigkeit bietet. Schon das dem Benzophenon und Benzil unter diesem Gesichtsfeld folgende Benzyl-acetophenon $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 CO . C_6H_5$ oder das wasserstoffärmere Benzal-aceto-phenon $C_6H_5 . CH : CH . CO C_6H_5$ läßt sich bei 200 bis 210° leicht kernhydrieren und seine höheren Homologen z. B. das Benzal-cinnamyliden-aceton, $C_6H_5 . CH : CH . CO . CH : CH . CH : CH . C_6H_5$, können ohne reinigende Kristallisation nach ihrer Darstellung gleich im Autoclaven auf fett-hydroaromatische Substanzen von der Art des Dicyclohexyl-heptans und nonans $C_6H_{11} . (CH_2)_7 . C_6H_{11}$ und $C_6H_{11} . (CH_2)_9 . C_6H_{11}$ verarbeitet werden.

Dagegen nimmt das verzweigte Tribenzoyl-methan $CH . (CO . C_6H_5)_3$, selbst im saubersten Zustande, keinen Wasserstoff auf.

Ipatiew führt als Notwendigkeit an, Dibenzylaceton $C_6H_5 . (CH_2)_2 . CO . (CH_2)_2 . C_5H_5$, das er als Zwischenprodukt bei der Hydrierung von Dibencalaceton $C_6H_5 . CH : CH . CO . CH : CH . C_6H_5$ erhält, erst zu

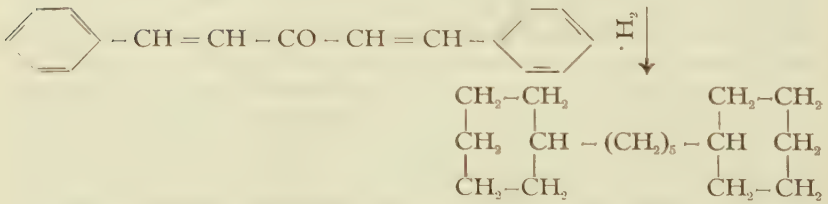
reinigen, um dann Kernhydrierung vornehmen zu können. Bei Anwendung der hier benutzten Katalysatoren und Vorschriften erübrigt sich dieses. Außerdem werden bei Ipatiew auch sehr mangelhafte Ausbeuten gezeitigt.

Darstellung von 1,3-Dicyclohexylpropan.



46 g Benzal-aceto-phenon = $^2/_3$ Mol, vom Smp.: 56° verarbeiteten im Autoclaven mit 5 g 30%igem Nickel-Kohle-Katalysator und in Dekalin gelöst bei 120° die ersten Mole Wasserstoff, bis in 3 Stunden bei 210° die theoretisch mögliche Menge von 64 Atm. = 9 Mol Wasserstoff verbraucht war. Das einheitliche Endprodukt (42 g) siedete nach der üblichen Aufarbeitung bei 169–180°/$_{15}$ mm und ist gegen Nitriersäure vollkommen beständig. Es war danach 1,3-Dicyclohexyl-propan[1]).

Reduktion von Dibenzal-aceton.

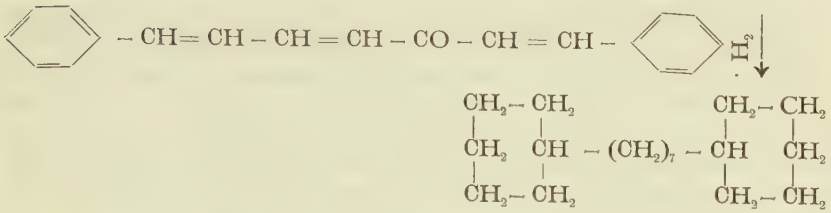


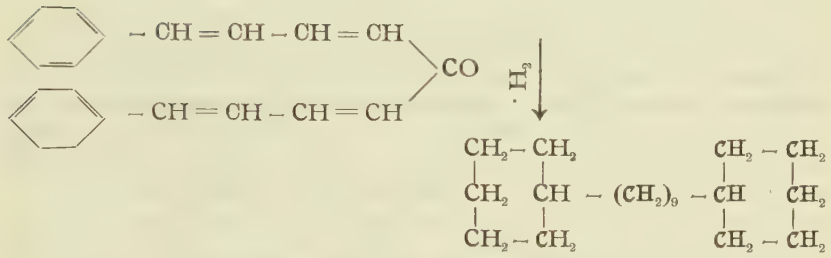
Ebenso erhielt man aus 40 g Dibenzal-aceton = $^1/_6$ Mol vom Smp.: 112° unter Aufnahme von 59 Atm., äquivalent 10 Mol Wasserstoff zuletzt bei 220° in 4 Stunden 38 g Dicyclohexyl-pentan vom Sdp.: 184–85°/$_{15}$ mm, das in Eigenschaften mit dem von Ipatiew[2]) beschriebenen übereinstimmte.

---

[1]) Sabatier, C. r. **155**, 386.
[2]) (loc. cit.)

Darstellung von Dicyclohexyl-heptan- und nonan.





Benzal-cinnamyliden-aceton (15 g) wurde nach seiner Darstellung ohne weitere Kristallisation unter den üblichen und beschriebenen Bedingungen im Autoclaven in $3^1/_2$ Stunden unter Aufnahme von 20 Atm., entsprechend 11 Mol Wasserstoff ganz hydriert und gab ein bei 198 bis $200^0/_{16}$ mm siedendes farbloses Öl, das vollgesättigten Charakter zeigte. Es war Dicyclohexyl-heptan.

0,0723 g	0,0908 g		Substanz	
Gew.:	0,2280 g		0,2855 g	CO_2
	0,0900 g		0,1137 g	H_2O
Gef.:	86,0 %		85,8 %	C
	13,9 %		14,0 %	H
Ber.:	86,3 %	C	13,7 %	H

Di-cinnamyliden-aceton gab gleichermaßen in quantitativer Menge Dicyclohexyl-nonan, eine leicht bewegliche farblose Flüssigkeit. Sdp.: 216 bis $218^0/_{14}$ mm.

0,0581 g	0,0729 g		Substanz	
Gew.:	0,1841 g		0,2302 g	CO_2
	0,0726 g		0,0888 g	H_2O
Gef.:	86,4 %		86,1 %	C
	14,0 %		13,6 %	H
Ber.:	82,2 %	C	13,8 %	H

Hydrierung von Estern, Anhydriden und Lactonen.

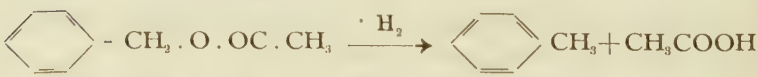
Ermutigt durch die Möglichkeit, mitunter bei gewissen Bedingungen eine vollkommene Kernhydrierung von aromatischen Estern zu erhalten,[1]) wurde auf dem Umwege über die Hydrol-acetate versucht, eine Darstellung hydro-aromatischer Ketone ausfindig zu machen. Durch verseifende Spaltung der erstrebenswerten kernhydrierten Acetate und durch vorsichtige Oxydation der erhaltenen Hydrole ließ sich hoffen, einen gangbaren Weg zu diesen seltenen Verbindungen gefunden zu haben.

Es zeigte sich aber, daß die Ester entweder einer Hydrierung im Autoclaven nicht standhalten und Spaltung unter Aufnahme von Wasserstoff in die Säure und den dem Alkohol oder Phenol zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff erfahren oder unverändert zurückerhalten werden. So bleibt Kresolbenzoat und -acetat im Autoclaven unangegriffen, aus Benz-hydrolacetat erhält man glatt Diphenylmethan und aus Phenolkarbonat $C_6H_5 . O . CO . O . C_6H_5$ Cyclohexanol.

Hydrierung von Benzhydrolacetat.

38 g Benzhydrolacetat = $^1/_6$ Mol vom Sdp.: 172/73 $^0/_{15}$ mm wurde mit Nickel-Kohle-Katalysator in Dekalin im Autoclaven auf 180° und 30 Atm. Wasserstoffdruck gebracht. Das Manometer zeigte nur einen Abfall von 4—5 Atm. Beim Öffnen des Autoclaven war deutlicher Essigsäuregeruch bemerkbar und die Destillation des flüssigen Inhalts gab 20 g Diphenyl-methan, Sdp.: 140/141°/$_{14}$ mm.

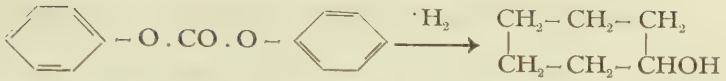
Hydrierung von Benzyl-acetat.



Benzyl-acetat gibt bei der gleichen Reaktion Toluol neben viel verharzten Nebenprodukten.

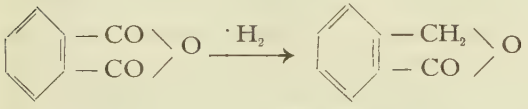
[1]) Sabatier und Murat C. r. **154** 154 (1912).
C. r. **156** 424, 751 (1913).

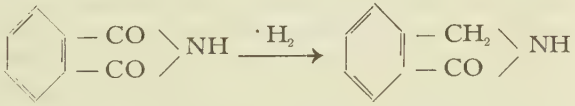
Hydrierung von Phenol-Karbonat.



34 g Phenol-Karbonat, vom Smp.: 78°, dargestellt durch Einleitung von Phosgen und alkalischer Phenollösung, nahm mit Kohle-Nickel-Katalysator in Hexahydrotoluol 40 Atm. äquivalent 8 Mol Wasserstoff bei 230° auf. Filtrierte man vom Katalysator ab und destillierte das Filtrat im Vakuum, so ging die Hauptfraktion mit 23 g bei 69–71° $/_{15}$ mm über. 2 g unverändertes Ausgangsmaterial wurden bei 165/67° $/_{15}$ mm zurückerhalten. Der Hauptanteil war Cyclohexanol, durch sein Phenyl-urethan, Smp.: 78° zu identifizieren.

Die große Aktivität der hier bislang benutzten Katalysatoren spornte dazu an, mit ihrer Hilfe erneut Probleme in Angriff zu nehmen, die bislang erfolglos bearbeitet oder nur mit unbefriedigendem Resultat verlassen wurden. So gelang es nach der Sabatier'schen Methode nicht[1]), bei den Anhydriden zwei-basischer Säuren von furanoider Konfiguration, wie die der Bernsteinsäure, Phthalsäure, beide Carbonylgruppen der Anhydrid-Gruppe zu reduzieren, sondern man mußte sich mit den Lactonen begnügen. Auch die Druckhydriernng vermag zunächst nicht viel mehr zu leisten. Wie sich bei dem offenen Anhydrid der Benzoesäure, $C_6H_5 . CO . O . CO . C_6H_5$, schon vermuten läßt, ist es einer Reduktion überhaupt nicht zugänglich. Auch Bernsteinsäure-Anhydrid wird wieder zurückerhalten, wenn auch im Autoclaven sich ein starker Geruch nach Buttersäure bemerkbar macht. Dagegen wird Phthalsäureanhydrid zu Phthalid reduziert und Phthalimid analog zu Phthalimidin.





[1]) Eijkmann, chem. Wêkblad **4** 191 (1907).
Godchot, Bl. (4) **1** 243 (1907).

Hydrierung von Phthalsäure-anhydrid zu Phthalid.

40 g Phthalsäure-anhydrid, durch Destillation gereinigt, nahm im Autoclaven, in Dodekahydro-diphenylmethan gelöst, mit Nickel-Kohle-Katalysator bei 200° die zwei Mol entsprechende Menge Wasserstoff auf. Der feste Autoclaveninhalt wurde mit Alkohol ausgewaschen und ausgekocht, vom Katalysator abfiltriert, die gesammelten alkoholischen Filtrate vom Alkohol befreit und im Vakuum destilliert. Bei 180 bis 183°/$_{15}$ mm gingen 32 g über, die aus Alkohol nach dem Erstarren umzukristallisieren waren und den Smp.: 73° des Phthalids zeigten.

Darstellung von Phthalimidin aus Phthalimid.

24 g Phthalimid, aus Eisessig mehrfach umkristallisiert und dann in Dekalin gelöst, verbrauchten bei 210° 11 Atm. = 2 Mol Wasserstoff. Die daraus erhaltene feste schwarze Masse wurde mit Alkohol ausgekocht, aus dem man durch Kristallisation 18 g fast reines Phthalimidin erhielt, das nach mehrmaligem Umkristallisieren den richtigen Smp.: von 152° zeigte. Aus der Mutterlauge ließen sich weitere Mengen dieses Körpers gewinnen.

Daß sich eine Carbonyl-Gruppe mit benachbartem Stickstoff, wie hier beim Phthalimidin, reduzieren läßt, ist sonst nicht oft beobachtet. So waren Hydrierungsversuche vom N-Benzoyl-anilin, $C_6H_5 . NH . CO . C_6H_5$, ebenso von Oxamid, $NH_2 . CO . CO . NH_2$, und Malon-amid, $NH_2 . CO . CH_2 . CO . NH_2$, ohne Erfolg.

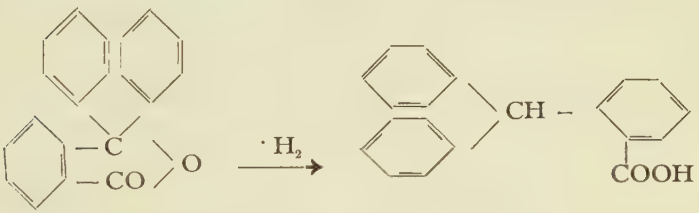
Wohl aber läßt sich, auf die Hydrierung der Anhydride zurückkommend, das gereinigte Phthalid bei erneuter Behandlung im Autoclaven weiter hydrieren, zwar nicht unter Ersatz des Carbonyl-Sauerstoffatoms, vielmehr unter Spaltung des Lactonringes zu der zugrundeliegenden, nicht hydroxylierten Säure, der o-Toluylsäure, $CH_3 . C_6H_5 . COOH$.

Diese Erscheinung findet sich bei allen Lactonen wieder und bestätigt die stabile Konstellation bei der Carboxyl-Gruppe. Demzufolge erhält man aus Valero-lacton, $CH_3 . CH . CH_2 . CH_2 . CO . O$, glatt n-Valeriansäure, p-Anisoyl-butyrolacton, $CH_3O . C_6H_5 . CH . CH_2CH_2 . COO$, gibt p-Anisoyl-Buttersäure, $CH_3O . C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH$., Diphenylphthalid, $C_6H_5 . C(C_6H_5)_2 . CO . O$ analog Tri-phenylmethan-o-carbonsäure $COOH . (C_6H_5)_3 . CH$.

Hydrierung von Phthalid.

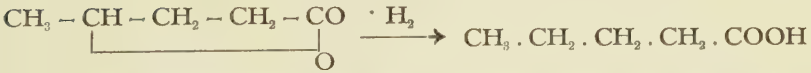
20 g Phthalid in Dekalin als Lösungsmittel erniedrigte mit Kohle = Nickel = Katalysator das Manometer bei 190° um 4 Atm. Schüttelte man das Reaktionsprodukt mit Alkalien mehrfach aus, säuerte die Auszüge an und kristallisierte die ausfallende Säure (17 g) aus Wasser um, so zeigte sie den Smp.: 103°, der der o-Toluylsäure zukommt.

Hydrierung von Diphenyl-phthalid.



Ganz ebenso behandelt und aufgearbeitet erhielt man aus 15 g Diphenyl-phthalid, bei 180° hydriert, 11,5 g Triphenylmethancarbon-säure, Smp.: 161, die aus Alkohol umzukristallisieren war.

Reduktion von Valero-lacton zu n-Valeriansäure.



5 g Valero-lacton vom Sdp.: 205–206° ließen, in Dekalin gelöst, im Autoklaven den Druck nur um 2 Atm. sinken. Wurde das Endprodukt vom Katalysator abfiltriert und mit Äther ausgewaschen, die Äther-Auszüge dann mit Kalilauge ausgeschüttelt, so nahm man nach dem Ansäuern das ausfallende Öl mit Äther wieder auf und destillierte nach dem Verdunsten des Lösungsmittels. Dabei gingen bei 182 bis 184° 4 g über. Dadurch, daß man diese Fraktion zu einem Amid vom Smp: 113° über das Chlorid durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak überführen konnte, wurde die Identität mit n-Valeriansäure erbracht.

Das unter diese Gruppe ebenfalls fallende Phenolphthalein wird weiter als bis zur Carbonsäure hydriert und zwar werden angenähert 6 Mol angelagert, was ja mit den für Reduktionen gefügigeren Eigenschaften des Phenolphthaleins durchaus im Einklang steht. Aber es gelingt nicht, einen eindeutigen Körper aus der ätherlöslichen Reaktionsmasse zu isolieren, vielmehr erhält man ein recht uneinheitlich zwischen 220–260°/$_{15}$ mm siedendes Harz, von colophoniumähnlichen Charakter, das zwar in Alkalien löslich ist, aber nicht kristallin zu erhalten ist. Seine weitere Bearbeitung wurde aufgegeben.

Zusammenfassung.

1. Bei der Druckhydrierung von Ketonen bringt die Verwendung von Mischkatalysatoren keine Vorteile.

2. Mit Hilfe von Nickel-Silicagel-Katalysatoren lassen sich die aromatischen Ketone und Oxy-Ketone bis zum hydroaromatischen Kohlenwasserstoff glatt hydrieren.

3. Die Einführung vom Substituenten in den Kern der Ketone oder das Anfügen längerer Ketten an den Kern erleichtert die Kernhydrierung wesentlich.

4. Es wird eine Methode zur Darstellung o-substitutierter Cyclohexanole beschrieben.

5. Ester werden bei der Druckhydrierung in den Kohlenwasserstoff und die Säure gespalten.

6. Lactone geben bei der Hydrierung die ihnen zugrundeliegenden nicht oxydierten Säuren.

Vorstehende Untersuchungen wurden in der Zeit von November 1927 bis Oktober 1928 am pharmazeutischen Institut der Universität Kiel durchgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. K. W. Rosenmund,

für seine Anregung und die mir jederzeit gern gewährte Unterstützung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Herbert Nordt, wurde am 26. Januar 1906 als Sohn des Ingenieurs Emil Nordt und seiner Frau Martha geb. Schmalfeldt in Hamburg geboren und bin evangelischer Konfession. Ich besuchte seit Ostern 1912 die Oberealschule II am Königsweg in Kiel und bestand an derselben Anstalt Ostern 1924 mein Reifeexamen. Ich ließ mich dann in der philosophischen Fakultät der Christian-Albrecht-Universität zu Kiel immatrikulieren, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Die beiden Verbandsexamina bestand ich im November 1925 und Januar 1927. Die Universität wechselte ich nicht.

Meine akademischen Lehrer waren: Professor Dr. O. Diels, Professor Dr. K. W. Rosenmund, Professor Dr. O. Mumm, Professor Dr. Preuner, Professor Dr. Dieterici, Professor Dr. Hasse, Professor Dr. Kossel, Professor Dr. Tischler und Professor Dr. Henneberg.

Ihnen allen fühle ich mich für die vielseitige Anregung, die ich durch ihren Unterricht in den verschiedenen Wissenszweigen erhalten habe, zu aufrichtigstem Dank verpflichtet.